

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE ELETRODEPOSIÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE METAIS DE PILHAS E BATERIAS EXAURIDAS

K. Provazi*¹, D. C. R. Espinosa², J. A. S. Tenório²

* kprovazi@gmail.com

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

² Escola Politécnica de Metalurgia e Materiais - USP

RESUMO

Para recuperar os principais metais presentes em um lote com uma mistura de diversos tipos de pilhas e baterias exauridas, o material proveniente do lote foi identificado, moído e passou pelo processamento pirometalúrgico. A porção não-magnética do material proveniente do tratamento pirometalúrgico foi tratada por rota hidrometalúrgica, por meio de lixiviação em ácido sulfúrico. Definida a extração por solventes como a técnica mais efetiva na separação dos íons metálicos, nas condições ensaiadas^{1,2}, foi preparada uma solução sintética baseada na composição do licor de lixiviação. As soluções obtidas após as melhores condições de extração e reextração foram usadas como eletrólitos nas eletrodeposições dos principais metais presentes, o manganês, o cobre, o cobalto e o níquel e foi investigada a influência de alguns parâmetros de eletrodeposição na espessura, grau de cobertura e composição dos filmes eletrodepositados. Os parâmetros estudados foram: eletrodeposição galvanostática e potenciostática, temperatura, tempo de eletrodeposição e composição do eletrólito.

Palavras-chave: pilhas, reciclagem, eletrodeposição.

INTRODUÇÃO

Atualmente tem aumentado o consumo de dispositivos eletro-eletrônicos, em especial dos dispositivos portáteis que usam pilhas e baterias como fonte de energia, e conseqüentemente tem aumentado o descarte desse tipo de material. Sendo assim, a reciclagem de pilhas e baterias é importante porque diminui o desperdício de matéria-prima e de recursos naturais não-renováveis e ajuda na prevenção de possíveis riscos ambientais associados ao descarte desses produtos juntamente com o lixo doméstico.

As pilhas e baterias apresentam uma composição muito variada, contendo metais como zinco, lítio, níquel, chumbo, mercúrio, cobalto, cádmio, ferro, cobre, manganês e terras raras. Alguns dos seus componentes podem conter materiais perigosos, como por exemplo, cádmio, mercúrio e chumbo, além de poder conter ácidos ou bases.

A presente linha de pesquisa é pioneira ao tratar de um processo para a reciclagem de uma mistura com todos os tipos de pilhas e baterias, pois só existem no mundo processos que se baseiam na reciclagem de um ou dois tipos de pilha ou bateria, esse tipo de processo torna necessária a separação prévia das pilhas e baterias por tipo, e isso, devido às condições brasileiras, é bastante difícil, uma vez que existem baterias de procedências pouco conhecidas e, em muitos casos, o interior de baterias não corresponde ao seu rótulo, por exemplo, uma bateria que seria de níquel metal-hidreto na verdade pode ser de níquel-cádmio em seu interior. Assim, este trabalho de pesquisa visa estudar a reciclagem de uma mistura de vários tipos de baterias e pilhas, pois se acredita que no caso nacional seja a melhor estratégia. Os principais tipos de pilhas e baterias usados atualmente são as baterias de níquel-metal-hidreto, níquel-cádmio, baterias de íons de lítio, pilhas de zinco-ar e baterias de lítio, baterias de chumbo ácido, além das pilhas e baterias tipo botão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Após redução no forno elétrico e separação magnética, a porção não-magnética foi lixiviada em ácido sulfúrico, e a composição do licor de lixiviação foi analisada por ICP-OES. Nas condições estudadas observou-se que a extração por solventes foi mais eficiente na separação seletiva dos íons metálicos. A partir desse estudo foi avaliada a influência dos parâmetros de extração por solventes e reextração na porcentagem de recuperação dos íons metálicos separados em soluções aquosas. Os substratos usados no estudo são placas de aço inoxidável, com área depositada de 1 cm² que foram lixadas, lavadas em água e secas.

Eletrodeposição metálica: Das reextrações que proporcionaram maiores porcentagens de recuperação dos íons metálicos em soluções aquosas, foram preparados os eletrólitos. Para as eletrodeposições foi utilizado um potenciostato/galvanostato com eletrodos de calomelano saturado e contra-eletrodo de platina. Os parâmetros avaliados nas eletrodeposições foram:

Os tempos de eletrodeposição estudados foram de 30 min, 1h e 1h30min e as temperaturas para eletrodeposição estudadas foram ambiente e 40°C.

Na Tabela 1 é mostrada a composição química das soluções obtidas após extração e reextração do resíduo de pilhas e baterias após redução em forno elétrico e lixiviação em ácido sulfúrico³.

Tabela 1: Composição metálica das soluções obtidas após extração e reextração do resíduo de pilhas e baterias após redução em forno elétrico e lixiviação em ácido sulfúrico.

Soluções	Mn (mg L ⁻¹)	Ni (mg L ⁻¹)	Cu (mg L ⁻¹)	Co (mg L ⁻¹)
Solução 1 *	2.627	0	204	21
Solução 2 **	0	0	0	364
Solução 3 ***	49.929	0	0	366
Solução 4 ****	0	1.242	0	0

* para recuperação do cobre; ** para recuperação do cobalto; *** para recuperação do manganês e **** para recuperação do níquel

Os pHs próprios para cada eletrodeposição⁴⁻⁹ foram ajustados e foi adicionado ácido bórico e/ou ácido clorídrico, dependendo da necessidade do sistema eletroquímico.

Caracterizações: Os depósitos foram caracterizados quanto à espessura e homogeneidade por Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV com EDS) e Microscópio Ótico com Analisador de Imagens. Foram feitos testes de aderência dos filmes, esses testes são baseados na norma ASTM D 3359 e são denominados “testes de reticulado”, consiste em traças paralelas a 2 mm de distância com estilete ou faca afiada e em seguida transversais com a mesma distância. A camada eletrodepositada com boa aderência não deve desprender-se dos cantos. Os substratos foram pesados antes e após as eletrodeposições e suas massas foram registradas, considerando-se a área dos filmes eletrodepositados.

RESULTADOS

Eletrodeposição de cobre: A espessura da camada de cobre formada sobre o aço inoxidável por eletrodeposição observada em imagens de MEV de perfil foi de 95,2 µm, imagens de topo demonstraram que o cobre proporcionou grau de cobertura tal que não se vê a superfície do substrato mesmo nas micrografias com maior aumento (3.500 vezes). E em áreas maiores visualizadas por microscópio eletrônico é observada a homogeneidade do filme. O espectro EDS da superfície do filme eletrodepositado mostra que a composição do filme eletrodepositado corresponde somente ao cobre. Esse resultado está de acordo com o esperado, pois mesmo o eletrólito usado nessa deposição contendo também íons de manganês e cobalto, que ainda restaram após o processo de extração e reextração (Tabela 1), o potencial de redução do cobre é bem superior

a esses outros metais, favorecendo sua eletrodeposição em detrimento do manganês e do cobalto.

Eletrodeposição de níquel: A espessura do filme de níquel eletrodepositado nas condições estudadas foi de 119 μm . Nas micrografias obtidas por MEV da superfície do filme, o níquel proporcionou grau de cobertura tal que não se vê a superfície do substrato mesmo nas micrografias com maior aumento. Além disso, foi observada homogeneidade em toda a superfície do filme. O espectro EDS do filme eletrodepositado indica que a sua composição corresponde somente a níquel metálico. Esse resultado está de acordo com o esperado, pois o eletrólito usado nessa deposição, obtido após extração e reextração do resíduo de pilhas e baterias continha apenas níquel na forma de sulfato.

Eletrodeposição de manganês: A espessura da camada de manganês obtida nas condições estudadas foi de 243 μm . As micrografias obtidas por MEV da superfície do filme indicaram que o manganês proporcionou grau de cobertura tal que não se vê a superfície do substrato mesmo nas micrografias com maior aumento.

Eletrodeposição de cobalto: A espessura da camada de cobalto nas condições estudadas foi de 224 μm . Apesar da maior espessura, foi observado nas micrografias obtidas por MEV que o cobalto não cobriu totalmente o aço, portanto seu grau de cobertura não foi satisfatório. Isso pode ser explicado pela baixa aderência do cobalto ao substrato de aço que foi observada. Observando o espectro EDS do filme de cobalto é possível concluir que o filme formado corresponde ao cobalto metálico, porém, devido ao grau de cobertura inferior, no espectro também apareceu os metais correspondentes ao substrato de aço com maior intensidade que os espectros dos outros filmes eletrodepositados.

Influência da temperatura de eletrodeposição: Conforme mostrado na Figura 1, temperaturas de eletrodeposição de 40 °C favorecem recuperação de maior massa dos metais, sendo que a maior diferença observada foi para a deposição do cobre. Por essa razão a temperatura de 40 °C foi adotada nas demais eletrodeposições apresentadas nesse trabalho.

Influência do tempo de eletrodeposição: Segundo os dados mostrados na Figura 2, em geral a massa de filme depositado aumenta com o aumento do tempo de eletrodeposição, com uma exceção do manganês, no qual a massa cai

a tempos de eletrodeposição maiores de 1 h. Essa perda de massa pode ter ocorrido devido à dissolução do filme causada pelo eletrólito após 1 h de deposição, que prevaleceria em relação à velocidade de formação do filme.

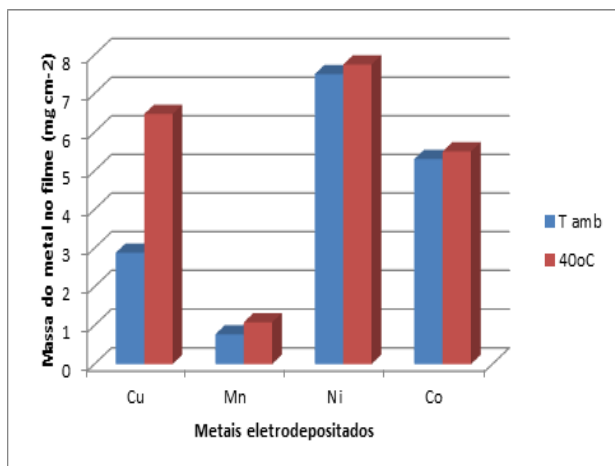


Figura 1: Influência da temperatura de eletrodeposição na massa por área dos filmes dos metais recuperados, para eletrodeposições potencioestáticas, por 1 hora, aplicando-se os potenciais de -1,5 V para o Mn, -1 V para o Cu, -2 V para o Co e -2 V para o Ni.

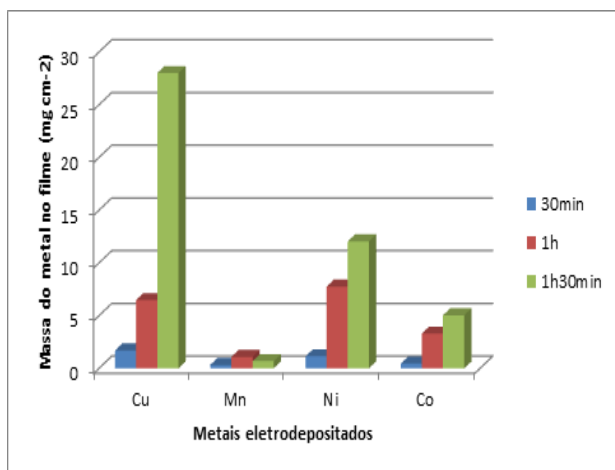


Figura 2: Influência do tempo de eletrodeposição na massa por área de filme dos metais recuperados, para eletrodeposições potencioestáticas feitas sobre o aço inoxidável a 40 °C em diferentes tempos, aplicando-se os potenciais de -1,5 V para o manganês, -1 V para o cobre, -2 V para o cobalto e -2 V para o níquel.

Assim, em termos da quantidade de massa de metal recuperado por área de filme eletrodepositado, o tempo de 1h30min foi fixado como melhor tempo de eletrodeposição para o cobre, cobalto e níquel e para o manganês o tempo que proporciona maior recuperação do metal foi de 1h.

Os testes de aderência foram feitos com o auxílio de imagens obtidas por microscópio óptico com analisador de imagens das superfícies dos filmes após serem riscadas. Na Figura 3, é mostrada a influência do tempo de eletrodeposição nas aderências dos filmes metálicos de cobalto. Em termos de aderência do filme, no caso da aplicação do material para fins decorativos e/ou protetivos, fica claro que o melhor tempo de eletrodeposição para o cobalto é de 30 min (Figura 3), pois a partir de 1 hora de deposição a massa do filme aumenta, mas começa a se desprender do substrato de aço. A aderência do filme de cobre

quando eletrodepositado por 1h30min é comprometida, mas não tanto quanto acontece com os filmes de cobalto. De qualquer forma para fins decorativos sugere-se o tempo de 30 min por possuir maior aderência que os outros filmes formados nas condições estudadas.

Foi observada boa aderência nos três tempos de eletrodeposição estudados para o manganês, isso pode ser explicado porque a massa dos filmes de manganês foi menor que a dos outros filmes, já que foi que a aderência do filme foi comprometida com o aumento da massa (que indiretamente indica a espessura).

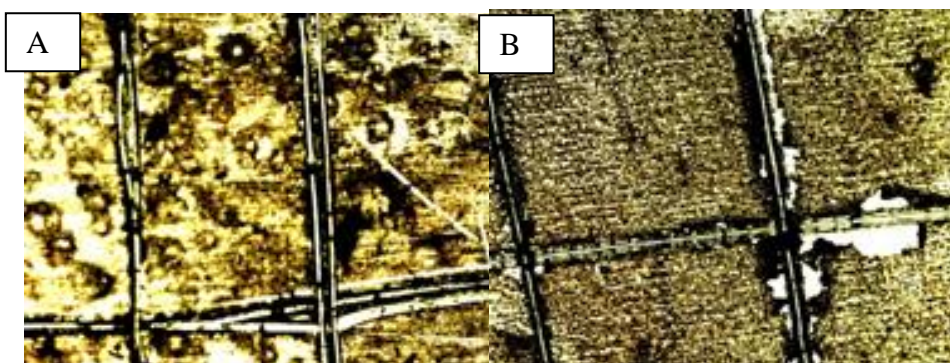


Figura 3: Imagens obtidas por microscópio óptico da superfície dos filmes metálicos de cobalto recuperados, todos os filmes foram formados potenciostaticamente aplicando-se -2 V a 40 °C em substrato de aço inoxidável, sendo: A) por 30min e B) por 1h30min.

A aderência dos filmes de níquel formados em 30min e 1h foi satisfatória, sendo que a aderência do filme formado em 1h30min foi comprometida.

Influência do tipo de eletrodeposição (potenciostática ou galvanostática):

Nas eletrodeposições galvanostáticas foram testadas a aplicação das seguintes densidades de corrente: -10 mA cm^{-2} ; -20 mA cm^{-2} e -40 mA cm^{-2} para todos os metais. Em todos os casos os filmes formados aplicando-se -10 mA cm^{-2} foram mais aderentes ao substrato, com maior massa e com aspecto mais uniforme, por isso essa corrente foi adotada para a eletrodeposição de todos os metais estudados. Foi avaliada a influência do tipo de eletrodeposição na quantidade de metal recuperado nos filmes (em massa/cm^2), mantendo constantes os demais parâmetros de deposição, como temperatura, tempo e composição dos eletrólitos. A Figura 4 mostra a influência do tipo de eletrodeposição na massa de metal recuperado e demonstra que, nas condições estudadas, deposições potenciostáticas proporcionaram maior recuperação de cobre e níquel e deposições galvanostáticas proporcionaram maior recuperação de manganês e cobalto.

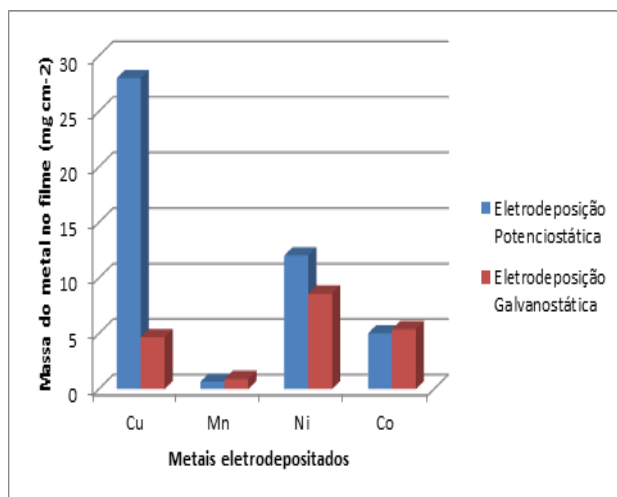


Figura 4: Influência do tipo de eletrodeposição na massa de metal recuperado por área do filme para eletrodeposições feitas sobre o aço a 40 °C por 1h na deposição do Mn e 1h30 na deposição do Cu, Co e Ni. Nas deposições potenciostáticas foram aplicados -1,5 V para o Mn, -1 V para o Cu, -2 V para o Co e -2 V para o Ni; e nas deposições galvanostáticas foi aplicada uma corrente de -10 mAcm⁻² para todos os metais.

CONCLUSÕES

Foi observado que eletrodeposições feitas a 40 °C formam filmes mais espessos e aderentes, e que é necessário lixar os substratos para que haja aderência dos filmes. O cobre se deposita preferencialmente em potencial -1 V, enquanto o manganês em potencial -1,5 V, esse fato fez com que se tornasse possível a deposição seletiva desses dois metais utilizando um eletrólito misto. Em geral quanto maior o tempo de eletrodeposição maior a massa do filme por cm², com exceção do manganês. A aderência de alguns filmes foi comprometida, especialmente dos filmes muito espessos, formados em 1h30min, sendo que para o cobalto a falta de aderência foi mais evidente.

Sendo assim, os resultados encontrados nesse estudo mostram que é possível a recuperação dos metais de uma mistura de diversos tipos de pilhas e baterias exauridas sem ser necessária a prévia separação das mesmas por tipo. Os metais recuperados podem ser usados como revestimento de aço inoxidável com objetivo decorativo e/ou protetivo.

REFERÊNCIAS

1. PROVAZI, K.; CAMPOS, B.A.; ESPINOSA, D. C. R.; TENORIO, J. A. S. Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid-liquid extraction techniques. **Waste Management**, v. 31, p. 59–64, 2011.
2. SOUZA, K. P., TENÓRIO, J. A. S. Recuperação de Metais de Sucatas de Pilhas e Baterias Pós-consumo Utilizando Processamento Hidrometalúrgico, In: 19°. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2010, Campos do Jordão, São Paulo. **Anais 19°. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2010, p. 7388-7395.

3. PROVAZI, K.; ESPINOSA, D.C.R.; TENÓRIO, J.A.S. Metal recovery of discarded stacks and batteries, liquid-liquid extraction and stripping parameters effect. In: EIGHTH INTERNATIONAL LATIN AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY - Ptech, 2011, Florianópolis, SC. **Anais Eighth International Latin American Conference on Powder Technology**, 2011.
4. WEI, P.; HILEMAN, O.E.; BATENI, M.-R.; DENG, X.; PETRIC, A. Manganese deposition without additives. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 7739–7745, 2007.
5. SULTAN, S. Application of Pulse Plating for Nickel Electrodeposition from a Formamide/Water Bath. **Metalfinishing**, p. 14, 2008.
6. PENG, C.; LIU, Y.; BI, XU, H.; AHMED, A-S. Recovery of copper and water from copper-electroplating wastewater by the combination process of electrolysis and electrodialysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, p. 814–820, 2011.
7. CHENA, C-H; LUA, C-W.; HUANGB, S-M.; DOWA, W-P. Effects of supporting electrolytes on copper electroplating for filling through-hole. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 5954– 5960, 2011.
8. DOWA, W-P.; YENA, M-Y; LIAOA, S-Z.; CHIUA, Y-D.; HUANGB, H-C. Filling mechanism in microvia metallization by copper electroplating. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 8228–8237, 2008.
9. HILLIER, E.M.K.; ROBINSON, M.J. Permeation measurements to study hydrogen uptake by steel electroplated with zinc–cobalt alloys. **Corrosion Science**, v. 48, p. 1019–1035, 2006.

PARAMETERS INFLUENCE IN METALS RECOVERY OF EXHAUSTED STACKS AND BATTERY

ABSTRACT

To recover of principal metals present in a batch with a mixture of different types of exhausted batteries, the studied material was identified, milled and passed through pyrometallurgical processing. The portion of non-magnetic material from the treatment was treated by pyrometallurgical and hydrometallurgical route through leaching in sulfuric acid. Defined as the solvent extraction technique more effective in separation of metal ions under the studied conditions^{1, 2}, a synthetic solution was prepared based upon to the composition of the leach liquor. Solutions obtained after best conditions for extraction and stripping were used as electrolytes in electrodepositions of the major present metals, manganese, copper, cobalt and nickel was investigated and the influence of some parameters on electrodeposition thickness, composition and degree of coverage electrodeposited films. The parameters studied were: galvanostatic and potentiostatic electrodeposition, temperature, electroplating time and electrolyte composition.

Key-words: stacks, recycling, electrodeposition.